

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-253506

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl.

C08C 1/04

(21)Application number : 07-080884

(71)Applicant : FUJI RATETSUKUSU KK
KAO CORP
SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 14.03.1995

(72)Inventor : TANAKA YASUYUKI
KUGA AKIHITO
KANAMARU EIJI
HAYASHI MASAHARU
NAKADE SHINICHI**(54) DEPROTEINIZING AGENT FOR NATURAL RUBBER LATEX AND PRODUCTION OF DEPROTEINIZED NATURAL RUBBER LATEX MOLDING USING THE SAME****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a deproteinizing agent for a natural rubber latex which imparts satisfactory stability and film-forming properties to a natural rubber latex and gives a molding highly safe for a human body by incorporating a protease and a specific nonionic surfactant into the agent.

CONSTITUTION: This agent contains protease and a nonionic surfactant [e.g. polyoxyethylene (20)sorbitan monooleate] which has an LD50 of 5,000mg/kg or higher and pref. is of a type of polyhydric alcohol ester, a polyoxyalkylene, or a polyhydric alcohol ether. The agent is used at the step of proteolysis in the production process of a natural rubber latex molding comprising the steps of proteolysis, prevulcanization, centrifugal separation, and postvulcanization. Pref. the agent is used in such an amt. that the amt. of the surfactant contained is 0.1-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. solid content of the latex.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3621745

[Date of registration] 26.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-253506

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 C 1/04

識別記号

MAB

庁内整理番号

F I

C 0 8 C 1/04

技術表示箇所

MAB

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-80884

(22) 出願日 平成7年(1995)3月14日

(71) 出願人 000236665

不二ラテックス株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目19番地1

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(71) 出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 田中康之

東京都八王子市打越町1481-184

(74) 代理人 弁理士 千田 稔

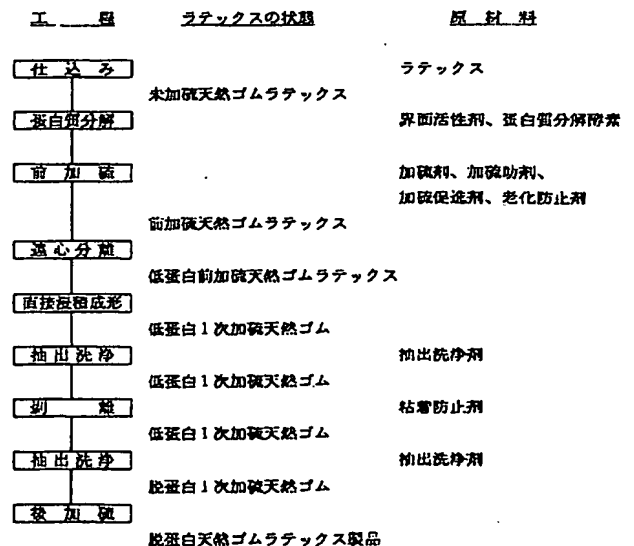
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤及びそれを用いた脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 蛋白質分解酵素及びLD50が5000mg/kg以上である非イオン界面活性剤を含有する天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤。また、天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤を用いた、脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

【効果】 脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造時において、前加硫や遠心分離等の処理が可能なほどラテックスが安定で、かつ陰イオン界面活性剤を用いた場合のような成形時の造膜性が低下するという問題もなくなる。更に、得られた成形体の安全性が高い。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蛋白質分解酵素及び LD50 が 5000 mg/kg 以上である非イオン界面活性剤を含有することを特徴とする天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤。

【請求項 2】 非イオン界面活性剤が多価アルコールエステル型、ポリオキシアルキレン型、又は多価アルコールエーテル型の活性剤である請求項 1 記載の天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤。

【請求項 3】 蛋白質分解工程、前加硫工程、遠心分離工程、成形工程及び後加硫工程を具備する天然ゴムラテックス成形体の製造方法において、蛋白質分解工程において請求項 1 記載の天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤を用いることを特徴とする脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

【請求項 4】 成形工程が直接浸漬工程である請求項 3 記載の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

【請求項 5】 天然ゴムラテックス固形分 100 重量部に対して、天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤中の界面活性剤の使用量が 0.1~10 重量部である請求項 3 記載の脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、人体に安全な天然ゴムラテックス由来の手術用手袋、カテーテル、コンドーム等のゴム製品の製造に使用する天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤及びそれを用いた脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 天然ゴムラテックスは、ゴム分のほかに、燐脂質、蛋白質、無機塩類等の非ゴム分を含んだ状態のものに、アンモニア等の保存剤を加え、遠心分離等の手段で精製濃縮したものが供給されており、これは粘着テープ、手術用手袋、コンドーム、カテーテル、ラバーダム等のゴム製品の原料として汎用されている。

【0003】 しかし、このような天然ゴムラテックス由来のゴム製品を使用した人のなかに、蕁麻疹に代表される I 型アレルギー反応や呼吸困難やアナフィラキス症状を呈する I 型アレルギー反応を起こす場合があることが問題となっている。このうち I 型アレルギー反応の場合は、未加硫天然ゴムラテックスに配合された加硫促進剤が誘発物質となり、I 型アレルギー反応の場合は、ゴム中の蛋白質が誘発物質となることが知られている。

【0004】 したがって、これらのなかでも症状の重大さから、特にゴム中の蛋白質を除去し、I 型アレルギー反応を防止することが求められており、かかる要請に基づいて、種々の技術が提案されている。例えば、特開平 6-56902 号公報、特開平 6-56903 号公報、特開平 6-56904 号公報、特開平 6-56905 号公報及び特開平 6-56906 号公報には、蛋白質分解酵素及び界面活性剤を使用して脱蛋白質天然ゴムラテ

ックスを得る技術が記載されている。

【0005】 このような従来技術は蛋白質の除去にはある程度の効果を上げているが、今度は蛋白質を除去する際に使用した界面活性剤による新たな問題が生じるに至っている。界面活性剤はラテックスの安定化及び蛋白質の洗浄等の重要な作用をする成分であるが、その一方で、成形工程時に過剰に残存している場合は造膜性（成形性）を低下させたり、成形体の強度を低下させたりするという問題点をも有している。特にこの造膜性にかかわる問題は、コンドーム等のような薄膜（フィルム）製造に適用される直接浸漬法において、また界面活性剤として汎用されている陰イオン界面活性剤を使用した場合において顕著に発現する。そして、更に成形体中に残存する界面活性剤自体の存在により安全性が損なわれる恐れがあるという問題も生じている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、成形性、特に造膜性を損なうことなく、人体に安全性の高い天然ゴムラテックス由来のゴム成形体の製造に有用な天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤を提供することを目的とする。また、本発明は、前記天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤を用い、人体に安全性の高い天然ゴムラテックス由来のゴム成形体を製造する方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記目的を達成するために鋭意研究の結果、界面活性剤として非イオン界面活性剤を使用すること、更に非イオン界面活性剤として LD50 値が 5000 mg/kg 以上のものを使用することにより、ラテックスの安定性及び造膜性の双方を満足し、人体に対する安全性の高い天然ゴムラテックス由来のゴム成形体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 本発明は、蛋白質分解酵素及び LD50（経口投与）が 5000 mg/kg 以上である非イオン界面活性剤を含有することを特徴とする天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤を提供する。

【0009】 また、本発明は、蛋白質分解工程、前加硫工程、遠心分離工程、成形工程及び後加硫工程を具備する天然ゴムラテックス成形体の製造方法において、蛋白質分解工程において前記天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤を用いることを特徴とする脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法を提供する。

【0010】 以下、本発明を説明するが、本発明を適用する天然ゴムラテックスは特に制限されず、市販されているハイアンモニア天然ゴムラテックス又はローアンモニア天然ゴムラテックス等を用いることができる。

【0011】 天然ゴムラテックス用脱蛋白質処理剤（以下、「脱蛋白質処理剤」という）に用いる蛋白質分解酵素としてはプロテアーゼを用いることができるが、特に

3

アルカリプロテアーゼを用いることが好ましい。このプロテアーゼの由来は特に制限されるものではなく、細菌由来のプロテアーゼ、糸状菌由来のプロテアーゼ、酵母由来のプロテアーゼ等を挙げることができ、これらのなかでも細菌由来のプロテアーゼが好ましい。また、プロテアーゼは、必要に応じて他の酵素、例えば、セルラーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、エステラーゼと組み合わせても用いることもできる。

【0012】脱蛋白質処理剤に用いるLD50が5000mg/kg以上である非イオン界面活性剤としては、LD50が15000mg/kg以上である多価アルコールエステル型活性剤、LD50が5000mg/kg以上であるポリオキシアルキレン型、多価アルコールエーテル型活性剤等を挙げることができる。これらのうち多価アルコールエステル型活性剤としては、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等を挙げることができ、ポリオキシアルキレン型活性剤としては、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等を挙げることができ、また、多価アルコールエーテル型活性剤としては、アルキル（ポリ）グリコシド、ポリオキシエチレンアルキル（ポリ）グリコシド等を挙げることができる。これらの界面活性剤は1種を又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0013】脱蛋白質処理剤における蛋白質分解酵素と前記非イオン界面活性剤との配合割合は、1:1~1:5000である。この脱蛋白質処理剤は、粉末状、水を含む液状、固形状等の所望の剤型にすることができる。

【0014】次に、脱蛋白質処理剤を使用した脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法を、脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体の製造方法の一例を示す図1に基づいて工程ごとに説明する。

【0015】仕込みに続く第1工程は、天然ゴムラテックスに脱蛋白質処理剤及び必要に応じて水を添加して蛋白質を分解する工程である。この工程の処理において、脱蛋白質処理剤に含有される蛋白質分解酵素の作用により、蛋白質が分解されて低分子量化されるため、それまでゴム粒子に結合又は吸着していた蛋白質を容易に水相に移行させることができる。また、脱蛋白質処理剤に含有される界面活性剤の作用により、蛋白質の存在により安定に分散していたゴム粒子が、蛋白質の分解により不安定化し、凝集することを防止するとともに、蛋白質を洗浄する作用をする。

【0016】脱蛋白質処理剤の使用量は、天然ゴムラテックスの固形分100重量部に対して、蛋白質分解酵素の使用量が0.0005~5.0重量部となる量、好ましくは0.001~1.0重量部となる量、特に好まし

4

くは0.01~0.1重量部となる量であり、界面活性剤の使用量が0.1~10重量部になる量、好ましくは0.5~5重量部となる量である。ここで蛋白質分解酵素の使用量が0.0005重量部未満の場合は蛋白質の分解が不十分となり、5.0重量部を超える場合はもはや蛋白質分解力は向上せず、返って残存する蛋白質分解酵素の除去操作が煩雑となるため好ましくない。また、界面活性剤の使用量が0.1重量部未満の場合は安定性及び洗浄性のいずれもが不十分であり、10重量部を超える場合はラテックスが過度に安定になり、却って造膜性を損なうため好ましくない。

【0017】また、水を使用する場合はあまり希釈し過ぎると酵素反応の進行を遅延させるおそれがあるので、前記天然ゴムラテックス中の固形分濃度が約10~60重量%になるように添加することが好ましい。

【0018】処理条件は特に制限されないが、通常、約20~60℃で、数分~24時間行うことが好ましい。なお、反応に先立って、pH調整剤により使用する酵素の最適pHに調整することが好ましい。

【0019】第2工程は、前加硫する工程である。この工程の処理により、次工程の成形作業性を向上させることができる。この工程における加硫は、硫黄加硫系、無硫黄加硫系、過酸化物加硫系又は放射線による加硫のいずれの方法も適用することができる。

【0020】ここで用いる加硫剤としては、硫黄、塩化硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、セレン、テルルのほか、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどの含硫黄有機化合物、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシドなどの有機過酸化物、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、過酸化亜鉛などの金属酸化物等を挙げることができる。また、加硫促進剤としては、公知のアルデヒドアンモニア類、アルデヒドアミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、スルフェンアミド類、ジチオカルバミン酸塩類、キサントゲン酸塩類などを挙げることができる。更に、必要に応じて、公知の加硫促進助剤、可塑剤、硬化剤、老化防止剤等を配合することができる。

【0021】加硫条件は天然ゴムラテックスの量等に応じて適宜決定されるが、通常、約20~60℃で、約0.1~24時間が好ましい。また、放射線加硫法を適用する場合には、アクリル酸エステル等の増感剤を配合し、公知の方法により行うことができる。この場合の放射線の照射強度は天然ゴムラテックスの組成、成形方法等に応じて適宜決定されるが、通常、約1.0~5Mradが好ましい。

【0022】第3工程は、遠心分離工程である。この工程の処理により、蛋白質分解物、過剰の加硫促進剤等の遊離化学物質等が水相に移行し、分離除去される。なお、この工程における処理は、脱蛋白質処理剤中の界面活性剤の作用により、前加硫後のラテックスの凝集が防

5

止されるので、処理操作を円滑に行うことができる。

【0023】この遠心分離は必要に応じて複数回行うことができ、また、処理に先立って水を添加して、処理操作を容易にすることもできる。遠心分離の条件は特に制限されるものではなく、例えば、約10000Gで固形分濃度が約65%になるまで行うことができる。

【0024】第4工程は、成形工程である。なお、この工程の処理に先立ち、必要に応じて、ラテックスを安定化させるためにアンモニア水を添加することができる。成形方法は特に制限されず、公知の方法、例えば直接浸漬法、注型法、押出法等を適用することができるが、本発明の脱蛋白質処理剤の添加効果を最も顕著に発現させるのは直接浸漬法の場合である。

【0025】このようにして所望形状に成形したのち、そのまま最終工程である後加硫工程に移行することができるが、より一層蛋白質含有量を低下させんとする場合には、抽出洗浄工程を経て後加硫工程に移行することが好ましい。

【0026】抽出洗浄工程は、非ゴム分を抽出して除去するとともに、成形体表面を洗浄する工程である。この工程でいう非ゴム分とは、製造工程において添加したものと及び天然ゴムラテックス中にもともと含有されていたもののうち、人体に有害か又はゴム製品の品質保持に不要な成分をいうものであり、例えば、遠心分離工程における処理により除去されずに残存する蛋白質分解酵素、界面活性剤、加硫促進剤、蛋白質分解物を挙げることができる。

【0027】この工程の処理方法は、成形体と抽出洗浄液とを十分に接触させる方法であれば特に制限されず、例えば、適当な容器中に成形体と抽出洗浄液を入れ、必要に応じて攪拌しながら保持する方法を適用することができる。

【0028】抽出洗浄液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液又はアンモニアを挙げることができる。これらと蛋白質分解酵素を組み合わせることもできる。この抽出液の例としては、0.1~1.0%水酸化ナトリウム水溶液若しくは0.01~1.0%のアンモニア水溶液又はそれらのいずれかと若しくは両方と0.01~1.0%蛋白質分解酵素液とを組み合わせたものを用いることができる。

【0029】また、抽出洗浄液には、粘着防止剤として、0.01~1.0%のシリコーンエマルジョン又は0.01~1.0%の界面活性剤を配合することができる。更に、より粘着防止を確実にするため、タルク、コーンスターチ、シリカ等の微粉末をスラリー又は乾燥状態で成形体の表面に塗布したり、成形体の表面を塩素ガス処理することもできる。

【0030】この工程の処理条件は、20~100℃で数分~24時間が好ましい。また、この抽出洗浄工程は、除去すべき非ゴム分の含有量等に応じて2回以上繰

6

り返すことができるが、2回目以降の処理条件は1回目と同等か又はより高温でより長時間行うことが好ましい。更に、抽出洗浄工程を2回以上設ける場合には、各工程の間に剥離工程を設ける。この剥離工程における処理は、例えば、回転ブラシによる方法、加圧注水による方法、圧縮空気による方法、手作業による方法等により行う。

【0031】次に、前記抽出洗浄工程により蛋白質分解物を初めとする非ゴム分が除去された成形体を、後加硫し、最終製品を得る。後加硫条件は特に制限されないが、通常は、約70~120℃で約0.1~24時間が好ましい。

【0032】本発明の製造方法においては、上記した各工程以外にも、必要に応じて公知のゴム製品製造工程の処理を適宜組み合わせることができる。

【0033】

【実施例】以下において、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

20 【0034】実施例1

(蛋白質分解工程) 高アンモニア天然ゴムラテックス(マレーシア産、固形分濃度60%、総窒素含有量0.200%) 100重量部に、脱蛋白質処理剤として、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレート(非イオン界面活性剤、LD50>15000mg/kg) 3重量部とプロテアーゼ0.05重量部を加え、反応系を均一に分散させた状態で、50℃で5時間保持した。

(前加硫工程) 次に、反応系を放冷後、硫黄2重量部、酸化亜鉛1重量部、加硫促進剤としてジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛(総窒素含有量0.06%) 0.5重量部及び老化防止剤としてフェノール系老化防止剤(総窒素量0%) 0.5重量部を加え、攪拌しながら50℃で15時間加熱し、固形分濃度約60%のラテックスを得た。

30 (遠心分離工程) 次に、前工程で得たラテックスを放冷後、純水を固形分濃度が20%になるように加え、デ・ラバル型遠心分離機(約10000G)を用いて遠心分離し、固形分濃度約65%のラテックスを得た。その後、純水で固形分濃度が20%になるように希釈し、再度同じ条件で遠心分離した。

40 (成形工程) 遠心分離後のラテックスに1%アンモニアを加え、固形分濃度60%まで希釈した。次に、このラテックス中に試験管形状のガラス製型を直接浸漬したのち、引き上げ、90℃で5分間オープン中で加熱乾燥して成形した。

(抽出洗浄工程) その後、抽出洗浄タンク中に、前工程で得た成形体(ガラス製型に付着した状態のもの)と0.1%水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比で1:100(ただし、成形体のみの重量で、ガラス製型の重量は含まない)の割合で加え、攪拌しながら40℃で2分間保

持した。

(剥離工程) 次に、粘着防止剤として 0.1% のシリコンエマルジョン及び 1% のコーンスターチを加え、ガラス製型から成形体を剥離した。

(抽出洗浄工程) その後、前記抽出洗浄工程と同様の処理を繰り返した。ただし、保持条件は 100℃ で 0.5 時間とした。

(後加硫工程) 次に、反応容器から成形体を取り出し、90℃ で 30 分間の条件で後加硫して、最終製品を得た。この成形体中の総窒素量をケールダール法により測定したところ、0.05% 未満であった。

【0035】この製造方法の前加硫工程及び遠心分離工程におけるラテックスの安定性と、直接浸漬工程における造膜性を、目視により次の基準で観察評価した。結果を表 1 に示す。

(安定性)

○：ラテックスに凝集及び粘度の上昇がなく、均一に分散している。

×：ラテックスに凝集及び粘度の上昇が見られる。

(造膜性)

○：速やかに造膜でき、厚さも均一である。

界面活性剤の種類

実施例 1	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレート	3	○	○	○
実施例 2	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレート	4	○	○	○
実施例 3	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレート	5	○	○	○
比較例 1	ポリオキシエチレン(3)ラウリル硫酸Na	3	○	○	×
比較例 2	ポリオキシエチレン(3)ラウリル硫酸Na	4	○	○	×
比較例 3	ポリオキシエチレン(3)ラウリル硫酸Na	5	○	○	×

【0039】表 1 から明らかなとおり、脱蛋白質処理剤の成分として非イオン性界面活性剤を用いた実施例 1～3 は、前加硫工程及び遠心分離工程のいずれにおいてもラテックスの安定性が高く、円滑な作業性を確保することができた。また、直接浸漬工程における造膜性が優れており、均一な厚さの製品を速やかに成形することができた。これに対して陰イオン界面活性剤を用いた比較例 1～3 は、ラテックスの安定性は高かったものの、直接浸漬工程においては液だれが激しく、造膜に時間もかかり、得られたものも厚さが不均一で製品としては不適であった。

【0040】

【発明の効果】本発明の脱蛋白質処理剤を用いて脱蛋白質天然ゴムラテックス成形体を製造した場合、前記脱蛋

*×：液だれが激しく造膜速度も遅く、厚さも不均一な部分が見られる。

【0036】実施例 2 及び 3

実施例 1 と同様の方法でゴム成形体を得た。ただし、脱蛋白質処理剤中のポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレートの含有量は、実施例 2 は 4 重量部とし、実施例 3 は 5 重量部とした。これらの成形体中の総窒素量をケールダール法により測定したところ、いずれも 0.05% 未満であった。各実施例について、実施例 1 と同様の試験を行った。結果を表 1 に示す。

【0037】比較例 1～3

実施例 1 と同様の方法でゴム成形体を得た。ただし、脱蛋白質処理剤中の界面活性剤として、陰イオン界面活性剤であるポリオキシエチレン(3)ラウリル硫酸ナトリウムを用い、その使用量は、比較例 1 は実施例 1 と同量の 3 重量部とし、比較例 2 は 4 重量部とし、比較例 3 は 5 重量部とした。各比較例について、実施例 1 と同様の試験を行った。結果を表 1 に示す。

【0038】

【表 1】

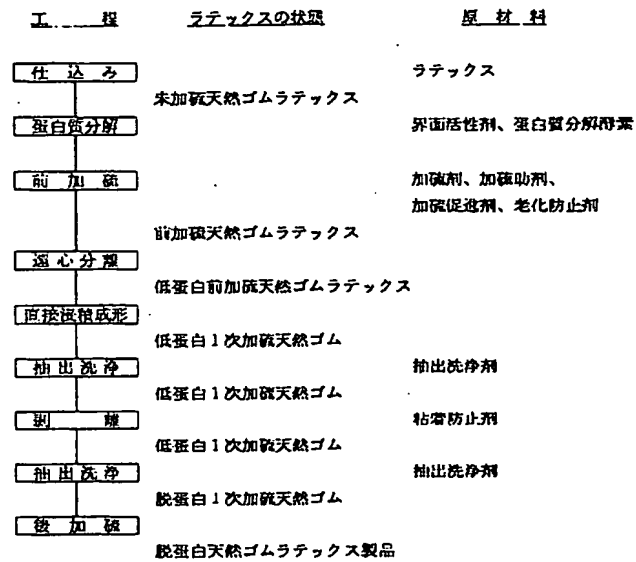
使用量	安定性	直接浸漬工程の造膜性
前加硫	遠心分離	

白質処理剤に含有される LD50 が 5000mg/kg 以上である非イオン界面活性剤の作用により、蛋白質の洗浄性及びラテックスの安定性の双方を満足させることができる。また、成形工程、特に直接浸漬法により成形する場合の成形工程における造膜性が優れており、均一な厚さの薄膜を容易に得ることができる。更に、本発明の脱蛋白質処理剤を用いて得られたゴム成形体は、蛋白質含有量が低下しているため低アレルギー性で、また、LD50 が 5000mg/kg 以上の界面活性剤を使用しているもので、界面活性剤が残存している場合でも安全性を損なうことがない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の製造方法を説明するための図である。

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 久我昭仁
東京都千代田区神田錦町 3-19-1 不二
ラテックス株式会社内

(72) 発明者 金丸英次
東京都千代田区神田錦町 3-19-1 不二
ラテックス株式会社内

(72) 発明者 林 正治
和歌山県和歌山市榎原133-5

(72) 発明者 中出伸一
兵庫県伊丹市春日丘 3 丁目31番地